

- battery using polymer **electrolyte** product)
- IT 60-29-7, Diethyl ether, uses 67-56-1, Methanol, uses 109-99-9, Tetrahydrofuran, uses
 RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)
 (preparation method of polymer electrolyte product for lithium polymer **secondary** battery and preparation method of battery using polymer electrolyte product)
- IT 84-74-2 117-81-7, Dioctyl phthalate
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); REM (Removal or disposal); PROC (Process)
 (preparation method of polymer electrolyte product for lithium polymer **secondary** battery and preparation method of battery using polymer electrolyte product)
- IT 7631-86-9, Silica, uses
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
 (silane-coated, composite with PVC/Lithium salt complexes; preparation method of polymer **electrolyte** product for lithium polymer **secondary** battery and preparation method of battery using polymer **electrolyte** product)
- IT 7803-62-5, Silane, uses
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
 (silica coated with, composite with PVC/lithium salt complexes; preparation method of polymer **electrolyte** product for lithium polymer **secondary** battery and preparation method of battery using polymer **electrolyte** product)

L25 ANSWER 7 OF 17 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 2004:889873 HCAPLUS Full-text

DOCUMENT NUMBER: 142:95120

TITLE: Polymeric electrolyte for electrochemical device using multilayered polymeric film as separator

INVENTOR(S): Ahn, Sun Ho; Hwang, Ji Yeong; Lee, Hyang Mok; Lee, Seung Jin

PATENT ASSIGNEE(S): LG Chem Investment Ltd., S. Korea

SOURCE: Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo, No pp. given
 CODEN: KRXXA7

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Korean

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	---	-----	-----	
KR 2001055968	A	20010704	KR 1999-57312	199912 13
PRIORITY APPLN. INFO.:			KR 1999-57312	199912 13

AB Provided is a multilayered polymeric film having electrochem. stability, adhesive property with an electrode, **electrolytic** solution impregnating and stabilizing property, which is produced without extracting or removing plasticizer. And, a method for preparing thereof and a polymeric **electrolyte** for an electrochem.

2nd Specimen

device using the multilayered polymeric film as a separator are also provided. The multilayered polymeric film comprises: (i) a porous first polymer layer; and (ii) a gelled second polymer layer of polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer. The method comprises the steps of: (i) dissolving polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer in solvent selected from the group consisting of acetone, dimethylacetamide and N-methyl-2-pyrrolidone; and (ii) after coating or impregnating or simultaneously coating and impregnating one side or both sides of a porous polymer film with the solution of the step (i), drying it to form a gelled second polymer layer. The polymer electrolyte system for an electrochem. device comprises: (i) a multilayered polymeric separator comprising a porous first polymeric layer and a gelled second polymer layer of polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer; and (ii) a liquid electrolyte comprising a salt and an organic solvent.

IC ICM B32B027-28
CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
Section cross-reference(s): 72, 76

L25 ANSWER 8 OF 17 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2003:414438 HCAPLUS Full-text
DOCUMENT NUMBER: 138:404361
TITLE: Secondary nonaqueous electrolyte battery and its manufacture
INVENTOR(S): Segawa, Masazumi
PATENT ASSIGNEE(S): Japan Storage Battery Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2003157898	A	20030530	JP 2001-355042	20011120
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 2001-355042				20011120

AB The battery has an anode and/or a cathode containing a 1st porous polymer electrolyte, and a 2nd porous polymer electrolyte layer (a) between the 2 electrodes or (b) on both sides of a separator; and is obtained by adhering (a) the electrode-electrolyte or (b) the cathode-electrolyte, separator-electrolyte and anode-electrolyte with heat treatment; where the battery satisfies $(T2-4) \leq T1 \leq (T2+5)$ and $T3 \geq (T2+10)$, [$T1$ = heat treatment temperature; $T2$ = initial m.p. of the polymer electrolyte layer observed by DSC; and $T3$ = reaction peak temperature].

IC ICM H01M010-40
ICS H01M004-02

CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

ST porous polymer electrolyte secondary battery manuf; heat treatment DSC specification

IT Secondary batteries
(lithium; manufacture of electrodes containing porous polymer electrolytes for secondary lithium batteries)

IT Battery electrolytes
(manufacture of electrodes containing porous polymer electrolytes for secondary lithium batteries)

IT Fluoropolymers, uses

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
B32B 27/28

(11) 공개번호 특2001 - 0055968
(43) 공개일자 2001년07월04일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0057312
(22) 출원일자 1999년12월13일

(71) 출원인 주식회사 엘지씨아이
성재갑
서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 이향목
대전광역시유성구도룡동386 - 429동204호
안순호
대전광역시유성구신성동력키하나아파트107동1106호
이승진
대전광역시유성구도룡동386 - 42엘지사택5동302호
황지영
서울특별시영등포구당산동1가16 - 1진로아파트102동1001호

(74) 대리인 김성기
송병옥

심사청구 : 있음

(54) 전기 화학 소자를 위한 고분자 전해질

요약

본 발명은 다층 고분자 필름 및 이 필름을 분리막으로 사용하는 고분자 전해질에 관한 것으로, 특히 미세 다공의 필름층과 겔화 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름 및 그의 제조방법과 이 필름을 분리막으로 사용하는 전기 화학 소자를 위한 고분자 전해질에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, a) 다공성 제1 고분자층; 및 b) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화 제2 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름 및 그의 제조방법과 이 필름을 분리막으로 사용하는 전기 화학 소자를 위한 고분자 전해질 시스템을 제공한다.

본 발명의 다층 고분자 필름에서 겔화 제2 고분자를 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체로 사용할 경우, 고분자 전해질이 전지 구성 요소로 사용되기 위해서 가져야 하는 모든 필요 조건을 균형있게 갖추게 되며, 특히 이온전도도와 기계적 물성이 함께 효율적으로 만족하는 고분자 전해질을 제조할 수 있으며, 추가적인 가소제의

첨가와 추출 공정이 없기 때문에 전지 제조시 효율적인 공정을 가능케하여 생산성의 향상을 기대할 수 있다. 또한 겔화 제2 고분자의 역할로 인하여 전극과 접촉이 가능한 전지를 구현할 수 있고, 액체 전해질과 관련된 안전성의 향상에도 효과가 발휘된다.

대표도
도 1

색인어
전기화학 소자, 다공성 고분자 필름, 겔화 고분자, 다층 고분자 필름, 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플로오로 에틸렌 공중합체, 고분자 전해질 시스템, 액체 전해질

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플로오로에틸렌 공중합체의 제2 고분자층이 제1 고분자층 양면에 위치하는 다층 고분자 필름의 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플로오로에틸렌 공중합체의 제2 고분자층이 제1 고분자층 한면에 위치하는 다층 고분자 필름의 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2의 Li/32008/SUS 구조의 셀에서 LSV(Linear Sweep Voltametry)를 실시한 결과 곡선도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 다층 고분자 필름 및 이 필름을 분리막으로 사용하는 고분자 전해질에 관한 것으로, 특히 미세 다공의 필름층과 겔화 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름 및 그의 제조방법과 이 필름을 분리막으로 사용하는 전기 화학 소자를 위한 고분자 전해질에 관한 것이다.

[종래 기술]

에너지 저장 기술에 대한 최근의 관심은 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 그리고 노트북 PC에 대한 시장, 나아가서는 전기 자동차의 에너지를 위한 시장까지 예측, 확대되면서 전지의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화 되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근의 노력은 이러한 종류의 전지를 개발함에 있어서 그 성능을 향상시키고 전지 제조 공정의 수율과 경제성을 높이기 위하여 새로운 전극과 고분자 전해질을 개발하기 위한 연구가 끊임없이 진행되고 있다. 특히 새로운 고분자 전해질에 대한 개발은 안전성이 향상된 새로운 고성능 전지의 창출이라는 관점에서 더욱 더 큰 관심이 되고 있다.

전해질은 크게 액체 전해질과 고체 전해질 두 가지로 나뉘어 분류될 수 있다. 액체 전해질이라 함은 염이 유기 용매에

용해, 해리되어 양극과 음극 사이에서 이온 전도될 수 있는 것으로 이온 전도도가 높다는 장점을 가지고 있다. 그러나 실제 전지에 사용하기 위해서는 폴리올레핀류와 같은 고분자 필름 내부에 미세 다공 구조를 만들어 주고 그들 기공 내부에 액체 전해질을 채워서 이온 전도성을 가지게 하는, 일종의 고분자 분리막과 함께 사용되어야 한다. 고분자 분리막이 갖는 기공율과 그 구조에 따라 조금씩 다르겠지만 이러한 경우 그 이온 전도도는 약 1 mS/cm 정도가 된다. 그러나 이것은 기공 내부에 존재하는 액체 전해질의 쉬운 이동성에 의하여 비정상 상태시 고분자 분리막 밖으로 쉽게 배어나 오거나 새는 문제를 야기시킬 수 있다. 더구나 전극과의 계면 형성에 있어서 그들 사이의 접촉을 줄 수 없기 때문에 항상 단순 접촉으로 전지를 구성해야 하는 제한적 요소를 가지고 있다. 장점으로는 고분자 분리막 자체가 높은 결정화도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 강도를 가지고 있고 액체 전해질에 의한 영향이 거의 없기 때문에 결코 과도하게 팽윤되거나 분해되지 않는다.

다른 하나로 분류되는 고체 전해질은 완전 고체 고분자 전해질을 포함해서 최근에 지속적으로 개발되고 있는 겔형 고분자 전해질을 의미한다. 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide) 혹은 그의 유도체들과 같은 고분자는 염과 함께 혼합하였을 경우 고상에서 염을 해리시키고 전도 시키는 완전 고체 고분자 전해질로 작동한다. 그러나 이는 상온의 이온 전도도가 충분치 않아 아직 상용화에 문제가 되고 있다. 이것을 해결하기 위하여 일종의 유기 용매를 첨가하게 되는데, 결국은 액체와 고체 중간 성질의 겔을 형성하여 상당 부분의 기계적 물성을 감수하면서 이온 전도에 대한 효과를 상승시킨 것이 겔형 고분자 전해질이다.

이러한 일종의 하나로 지칭되는 또 하나의 고분자 전해질이 바로 벨코아(Belcore사)에 의해서 개발된 하이브리드형(미국특허 제5,418,091호)이다. 현재 가장 상업화에 근접해 있는 고분자 전해질로 여겨지기는 하나 가소제의 첨가와 추출이라는 추가적인 공정이 매우 부담스럽고 가소제 추출시 가연성의 유기 용매를 사용해야 한다는 위험성이 있다. 한편 최근 환경학적으로 문제가 되는 저분자량의 가소제를 대량 사용해야 하는 것도 큰 걸림돌이 되고 있다.

일반적으로 겔형 고분자 전해질은 기계적 물성이 좋지 않기 때문에 두 가지의 단점을 항상 지니게 된다. 하나는 전극 사이의 절연에 관한 문제로서 실제적으로 전지를 제조할 때 고분자 전해질의 두께를 $50 \mu\text{m}$ 이상으로 해야 될 경우가 많다. 더욱이 때때로 발생하는 겔 고분자의 과도한 팽윤 현상은 고분자 전해질의 두께 뿐만 아니라, 면적에도 크게 영향을 주어 원하지 않는 비정상적인 현상을 유발하기도 한다. 결국 전지의 에너지 밀도 및 성능의 저하를 가져온다. 또 하나는 기본적으로 겔형 고분자가 가지는 낮은 장력 모듈러스(tensile modulus)인데, 여러 형태의 필름 롤링(rolling) 혹은 와인딩(winding) 공정이 조합되는 양산 규모의 장비 공정에서 이러한 겔형 고분자 전해질은 안정성있게 운영되기 힘들고, 공정 중에 변형되거나 절단되는 경우로 인하여 전지의 수율이 저하될 가능성이 높다.

고분자 전해질이 가져야 하는 요구조건은 여러 가지가 있다. 상온의 이온전도도, 즉 전지 작동에 문제가 없기 위해서는 일반적으로 1 mS/cm 정도 혹은 그 이상이 되어야 한다. 그리고 일정 수준 이상의 기계적 물성, 원하는 전압 범위에서의 전기화학적 안정성 그리고 공정에 따라서는 전극에 대한 열접착성을 가질수 있어야 하며 열에 대한 안정성 또한 필요하다. 그리고 비수계 전해액에 대한 합침성이 좋아야 하며 동시에 안정성도 있어야 한다. 이외에도 만족되어야 할 여러 가지 조건들이 있지만 항상 상충되어 나타나는 것은 이온전도도와 기계적 물성과의 관계이다. 대부분의 경우 이온전도도의 성질을 높이면 기계적 물성이 저하되고 또는 그 반대의 경향을 보이는 것이 일반적이기 때문에 항상 문제의 소지가 있는 부분이다.

최근에 알려진 고분자 전해질(미국특허 제5,639,573호) 중의 하나는 일부 이러한 문제를 해결하고자 하였다. 다공구조를 가지는 제1 고분자와 겔화 제2 고분자를 다층 구조의 필름으로 제조한 후 액체 전해질을 함침시켜 고분자 전해질을 제조한다. 여기서 제1 고분자라 함은 액체 전해질을 흡수하지 않거나, 혹은 매우 적은 양만을 흡수하여 거의 팽윤되지 않고 단지 기공 내부에만 액체 전해질을 채우는 고분자 분리막을 의미한다. 예를 들면 폴리에틸렌(polyethylene),

4

폴리프로필렌 (polypropylene), 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybuthyleneterephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트 (polyethylenenaphthalate) 등과 그들 필름의 조합에 의해 제조되는 다층 필름 혹은 블렌드 필름이다.

겔화 제2 고분자는 액체 전해질과 접촉할 경우 스스로 흡수하여 겔화 되고 팽윤되는 고분자를 의미하며, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리우레탄 (polyurethane), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴아마이드 (polyacrylamide), 폴리비닐아세테이트 (polyvinyl acetate), 폴리비닐피롤리디논 (polyvinylpyrrolidinone), 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (polytetraethylene glycol diacrylate) 등이 있으며, 또는 폴리비닐리덴플루오라이드 - 헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride - hexafluoropropylene) 공중합체 등이 그것에 해당된다.

이러한 구조는 목적인 바와 같이 기계적 물성을 향상시킬 수는 있으나 기본적으로 지금까지 알려진 겔화 제2 고분자의 전해질로는 그 자체의 이온 전도도가 충분하지 않아 위와 같은 다층 구조의 전해질내서 이온 전도 특성이 만족되지 않는다. 실제로 다공성 제1 고분자의 분리막 내 액체 전해질에 의한 이온 전도도는 대략 1 mS/cm를 나타내고, 액체 전해질이 함침된 겔화 제2 고분자의 전해질은 약 0.1 mS/cm 급의 이온 전도도를 가진다. 결국, 두 고분자로 이루어지는 다층 구조의 고분자 전해질은 제1 고분자 분리막의 액체 전해질 만이 가지는 값보다 떨어지게 된다. 그래서 최근에는 겔화 제2 고분자의 전해질의 이온 전도도를 높이기 위하여 디부틸프탈레이트 (dibutyl phthalate)와 같은 가소제를 추가로 첨가하고 추출하기도 한다(미국특허 제5,631,103호, 미국특허 제5,849,433호). 그러나 앞서도 언급하였듯이 결과적인 가소제의 첨가와 추출과정은 결코 바람직한 공정이 아니다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 이온 전도도와 기계적 물성을 동시에 만족하는 새로운 고분자 전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 전지 사용에 적합한 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전기화학적 안정성, 전극과의 접착성, 전해액 함침성 및 안정성 등의 요구 조건들을 균형있게 만족하면서도 가소제를 추출하거나 제거하는 공정없이 제조되는 다층 고분자 필름 및 그의 제조방법과 이 필름을 이용하는 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

a) 다공성 제1 고분자층; 및

b) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화

제2 고분자층

을 포함하는 다층 고분자 필름을 제공한다.

또한 본 발명은 다공성 제1 고분자층; 및 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화 제2 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 아세톤,

디메틸아세트아마이드, 및 N - 메틸 - 2 - 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터

1 종 이상 선택되는 용매에 용해하여 용액으로 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 용액을 다공성 고분자 필름의 단면 또는 양면에 코팅,

함침, 또는 코팅과 함침을 함께 한 후 건조하여 겔화 제2 고분자층을

형성시키는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 다공성 제1 고분자층; 및 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화 제2 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 필름

으로 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 필름을 다공성 고분자 필름의 한면 또는 양면에 라미네

이트 열접착하는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 전기화학 소자를 위한 고분자 전해질 시스템에 있어서,

a) i) 다공성 제1 고분자층; 및

ii) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의

겔화 제2 고분자층

을 포함하는 다층 고분자 분리막; 및

b) i) 염; 및

ii) 유기용매

를 포함하는 액체 전해질

을 포함하는 고분자 전해질 시스템도 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 제1 고분자 분리막과 새로운 겔화 제2 고분자를 조합하는 다층 구조의 고분자 필름을 구성하고 제조하고, 추후 액체 전해질을 함침하는 방법으로 충방전이 가능한 전기 화학 소자용 고분자 전해질을 구현한다. 여기에서 제1 고분자 층의 필름(분리막)과 겔화 제2 고분자층의 정의는 상기 종래기술에서 설명한 고분자 분리막 및 겔화 제2 고분자와 동일하다.

도 1은 이러한 본 발명의 전해질을 구성하는 고분자 필름의 구조의 한 예로, 미세 다공성의 제1 고분자 격리막(12)의 양면에 겔화 제2 고분자(11)가 위치한 것이다.

상기 미세 다공성 제1 고분자 분리막(12)에 유용하게 적용될 수 있는 재료로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등을 들 수 있다. 때로는 필요한 기능에 따라서 제1 고분자 분리막을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌과 같이 상기 고분자들로 이루어진 다층 구조로 구성할 수도 있다. 두께는 일반적으로 50 μm 이내로 하고, 가능한 얇게 제조하되 기계적 물성에 문제가 없는 두께 이상으로 한다.

이러한 다공성 제1 고분자 분리막은 액체 전해질에 함침될 때, 물질 자체에서 스스로 흡수하기 보다는 수많은 기공들의 내부를 채우기 때문에 함침 전과 후의 기계적 물성에 큰 변화를 보이지 않는다. 기공의 구조와 그것들이 차지하는 부피 즉, 공극율에 따라서 다소 차이는 있겠지만 액체 전해질은 이러한 미세 다공 구조들을 통해서 이온을 전도시키고 그 전도도는 대략 1 mS/cm를 갖는 것이 보통이다. 그러나 이와 같은 제1 고분자 분리막만을 액체 전해질과 함께 사용할 경우는 전형적인 리튬 이온 전지에서 볼 수 있듯이, 액체 전해질이 고분자 분리막 밖으로 흘러나오거나 새어나오는 문제가 발생하기 쉽기 때문에 이에 관련된 전지의 안전성에 영향을 줄 소지가 있다. 그리고 최근의 추세에 의하면 다양한 구조의 전지 조립, 성능의 향상을 위하여 전극과 분리막 사이의 계면을 접착시키는 경우가 생기고 있다. 제1 고분자 분리막만으로는 이러한 기능이 전혀 없기 때문에 새로운 전지의 창출이라는 측면에서 다분히 제약을 가진다.

이를 위하여 도 1에 나타낸 바와 같이 제1 고분자 분리막(12)에 겔화 제2 고분자(11)를 함침, 코팅, 또는 접착시켜 상기 문제점의 해결을 하고, 또는 새로운 기능의 추가할 수 있도록 한 것이다.

본 발명은 상기 겔화 제2 고분자(11)의 재료를 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 (polyvinylidene fluoride - chlorotrifluoroethylene) 공중합체로 선택하고 있다. 사용될 수 있는 공중합체의 클로로트리플루오로에틸렌의 함량은 3 내지 80 중량%이며, 더 바람직하게는 15 내지 60 중량%이다. 클로로트리플루오로에틸렌의 함량을 15 중량% 정도, 혹은 그 이상으로 조절하면 결정온도는 160 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온으로 유지되면서도 결정성은 상당히 저하되어 대부분의 상이 비결정질을 이룬다. 이것은 액체 전해질 접촉시 공중합체가 겔화 될 때, 그 함침량을 효과적으로 증가시키고 우수한 이온 전도 특성을 가지게 하는 원인을 제공한다. 실제로 20 중량%의 클로로트리플루오로에틸렌을 함유한 겔화 제2 고분자를 상기 제1 고분자 격리막에 접착시켜 1 M의 LiPF_6 가 해리되어 있는 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸메틸 카보네이트(EMC) = "1:2" 조성의 액체 전해질에 함침시킬 경우 상온에서 1.25 mS/cm의 이온 전도도를 보인다. 이것은 본 발명의 구조에서 가장 취약할 수 있는 이온 전도 특성을 크게 보완하는 것으로 기계적 물성과 이온 전도 특성을 동시에 만족시킨다. 특히 상기 공중합체는 이온 전도 향상을 위하여 다른 겔화 고분자에서 흔히 행해지는 추가적인 가소제의 첨가나 추출, 혹은 첨가제가 투입되지 않기 때문에 이에 관련된 공정성이 매우 간단하다.

도 1과 같은 구조의 다층 고분자 필름은 액체 전해질과 접촉시켰을 경우 제1 고분자 분리막 내부의 기공을 채우면서 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 팽윤시키고, 젤화 시킨다. 즉, 본 발명의 고분자 전해질이 생성된다. 여기서 액체 전해질은 A^+B^- 와 같은 구조의 염, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ASF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설프옥사이드(dimethyl sulfoxide), 아데토나이트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC) 혹은 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해, 해리되어 있는 것을 말한다.

액체 전해질의 효과적인 이온 전도를 위하여 가능하면 젤화 제2 고분자의 두께를 제1 고분자 분리막의 두께보다 얇게 한다. 이는 전체 고분자 전해질 두께로 인한 임피던스 값을 작게 하기 위한 것으로, 그 젤화 제2 고분자층의 두께를 0.01 내지 25 μm 까지의 범위로 한정한다.

도 1의 고분자 필름을 구성하는 데는 2가지 구분이 있다. 첫번째는 그 필름의 구조를 그대로 유지하면서, 현재 보이지는 않지만 젤화 제2 고분자가 다공성 제1 고분자 분리막 내부의 기공들을 부분적으로 채우면서 존재하는 구조이고, 두번째는 계면(13) (14)에 의해서 다공성 제1 고분자 분리막(12)이 젤화 제2 고분자(11)와 완전히 경계되어 나뉘는 구조로 된 것이다. 이것은 전지 조립의 목적하는 바에 따라 선택적으로 제조하고 사용한다.

전극과의 접착 기능 만을 추가적으로 원할 경우 두번째 경우로 설명한 고분자 필름을 사용하며, 이때 제2 젤화 고분자는 전극과의 접착을 위한 필름으로 그 기능을 발휘한다. 그러나 기공 내부에 존재하는 젤화 제2 고분자가 액체 전해질을 안정성 있게 함유하고, 그래서 액체 전해질이 제1 고분자 분리막 밖으로 흘러나오거나 새어나오는 문제도 함께 줄이고자 한다면 첫번째에서 설명한 고분자 필름을 적용하는 것이 효과적이다.

도 1과 같은 구조의 다층 고분자 필름을 제조하기 위해서는 여러 가지 방법을 이용할 수 있다. 먼저 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 아세톤, 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, DMA) 혹은 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 등과 같은 용매 혹은 이들로 이루어지는 혼합 용매에 넣어 용액을 제조한 후 제1 고분자 분리막 표면에 코팅한다. 여기에서 코팅은 딥코팅(dip coating), 다이코팅(die coating) 혹은 롤코팅(roll coating)법으로 수행한다. 이러한 제조 방법은 상기에서 설명한 젤화 제2 고분자가 다공성 제1 고분자 분리막 내부의 기공들을 부분적으로 채우면서 존재하는 구조의 다층 고분자 필름에 효과적이다.

또 다른 방법으로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체로부터 필름을 제조하고, 제조된 필름을 제1 고분자 분리막에 라미네이트 열접착시켜서 제조하는 것이다.

구체적인 하나의 예는 폴리비닐리덴 플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 상기에서 설명한 용매로 용액을 제조한 후 먼저 마일라(Mylar)와 같은 폴리에스터(polyester)계의 지지체 필름이나 혹은 이형지에 코팅, 건조하여 필름으로 제조한 후, 이 필름을 제1 고분자 분리막에 열접착 공정(heat lamination process)으로 도 1과 같은 구조의 고분자 필름으로 제조하는 것이다.

또 다른 예로는 용매를 사용하지 않는 방법으로, 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 압출기에 직접 투입하고 필름 다이를 통하여 압출성형하여 필름으로 제조하고, 제조된 필름을 제1 고분자 분리막에 열접착 공정(heat lamination process)으로 도 1과 같은 구조의 고분자 필름으로 제조하는 것이다. 이때 접착은 압출기에서 젤화 제2 고분자 필름을 제조하면서 다공성 제1 분리막과 접착시킬 수도 있다.

이러한 방법들은 상기 계면(13) (14)에 의해서 다공성 제1 고분자 분리막(12)이 젤화 제2 고분자(11)와 완전히 경계되어 나뉘는 구조의 다층 고분자 필름의 제조에 적용될 수 있다.

도 2의 구조는 제1 고분자 분리막(12) 한쪽 면에만 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(11)를 코팅한 것으로 필요에 따라서 이러한 구조의 다층 고분자 필름이 제조, 사용될 수 있고 그 작동 원리나 구성 그리고 제조 방법은 앞의 방식들과 동일하다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

[실시예]

실시예 1

미세기공구조를 갖는 두께 16 μm 의 폴리프로필렌 필름을 제1 고분자 분리막으로 사용하고 솔베이 폴리머(Solvey Polymer)사의 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 32008을 겔화 제2 고분자로 사용하였다. 32008은 폴리비닐리덴플루오라이드와 클로로트리플루오로에틸렌의 조성비가 중량비로 80:20인 것으로, 결정화도(결정 용융열 $\Delta H = 17 \text{ J/g}$)가 다른 겔화 고분자보다 상대적으로 낮은 반면 결정의 용융 온도 T는 168 $^{\circ}\text{C}$ 로 높다.

32008의 6 g을 아세톤 194 g에 넣고 온도를 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 잘 저어준다. 약 1 시간 후면 32008은 완전히 녹고 투명한 용액이 만들어 진다. 32008용액은 딥코팅 공정에 의해서 폴리프로필렌 제1 고분자 분리막에 코팅된다. 코팅된 32008의 두께는 측정결과 1 μm 이내 였으며 최종적으로 제조된 고분자 분리막은 18 μm 이내이었다.

제조된 분리막을 3 cm x 3 cm의 정사각형 모양으로 자른 후 1 M LiPF₆ 농도의 EC/EMC = "1" : 2의 액체 전해질에 담근 결과 함침이 매우 잘 되는 것으로 확인되었다.

폴리프로필렌 제1 고분자 분리막과 순수한 32008 필름을 각각 제조한 후, 위의 같은 액체 전해질에 함침시키고 이온 전도도를 측정한 결과 각각 1 mS/cm와 1.25 mS/cm로 나타났다. 그리고 상기에서 제조된 본 발명의 고분자 전해질은 약 1 mS/cm의 이온전도도를 나타내었다.

이것으로부터 알 수 있는 것은 32008과 같은 제2 겔화 고분자를 본 발명과 같은 구조로 조합하여도 전체적인 이온전도도는 저하되지 않는다는 것이다.

실시예 2

겔화 제2 고분자로 사용되는 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

솔베이 폴리머사의 32008과 아세톤 용매를 사용하여 10 중량%의 용액을 제조한다. 코팅의 안정성을 위하여 카보트(Cabot)사의 실리카 입자인 TS-720을 전체 무게비 7 중량% 첨가한다. 제조된 용액은 폴리에스터계의 마일라(Mylar) 필름 위에 코팅하고 건조하여 약 40 μm 두께의 필름을 제조한다.

제조된 필름은 1 M의 LiPF₆ 염이 함유된 EC/EMC(="1:2") 유기 전해액에 함침시킨 후, SUS 전극을 작업전극으로 하고 Li 금속을 상대전극 및 기준전극으로 하는 Li/32008/SUS의 셀을 구성한 다음 LSV(linear sweep voltammetry)를 상온의 2-5 V 영역에서 1 mV/sec의 속도로 측정한다. 도 3은 실험 결과를 나타낸 것으로 5 V이내의 전위창에서는 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체가 전기화학적으로 안정하다는 사실을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 다층 고분자 필름에서 겔화 제2 고분자를 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체로 사용할 경우, 고분자 전해질이 전지 구성 요소로 사용되기 위해서 가져야 하는 모든 필요 조건을 균형있게 갖추게 되며

특히 이온전도도와 기계적 물성이 함께 효율적으로 만족하는 고분자 전해질을 제조할 수 있으며, 추가적인 가소제의 첨가와 추출 공정이 없기 때문에 전지 제조시 효율적인 공정을 가능케하여 생산성의 향상을 기대할 수 있다. 또한 겔화 제2 고분자의 역할로 인하여 전극과 접촉이 가능한 전지를 구현할 수 있고, 액체 전해질과 관련된 안전성의 향상에도 효과가 발휘된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 다공성 제1 고분자층; 및

b) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화

제2 고분자층

을 포함하는 다층 고분자 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 다공성 제1 고분자층 내부 기공의 일부분에 상기 b)의 겔화 제2 고분자층의 고분자 일부가 함침된 다층 고분자 필름.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 다공성 제1 고분자층이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 재질의 필름, 또는 이들 군으로부터 2 종 이상 선택되는 재질의 다층 구조 필름인 다층 고분자 필름.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 다층 구조 필름이 폴리프로필렌 - 폴리에틸렌 - 폴리프로필렌인 다층 고분자 필름.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 다공성 제1 고분자층의 두께가 1 내지 50 μm 인 다층 고분자 필름.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 b)의 겔화 제2 고분자층의 두께가 0.01 내지 25 μm 인 다층 고분자 필름.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 b)의 공중합체의 클로로트리플루오로에틸렌 함량이 3 내지 80 중량%인 다층 고분자 필름.

청구항 8.

다공성 제1 고분자층; 및 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화 제2 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 아세톤,

디메틸아세트아마이드, 및 N - 메틸 - 2 - 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터

1 종 이상 선택되는 용매에 용해하여 용액으로 제조하는 단계;

b) 상기 a)단계의 용액을 다공성 고분자 필름의 단면 또는 양면에 코팅,

함침, 또는 코팅과 함침을 함께 한 후 건조하여 겔화 제2 고분자층을

형성시키는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 b)단계의 코팅이 딥코팅, 다이코팅, 및 롤코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

상기 b)단계의 다공성 고분자 필름이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 재질의 필름, 또는 이들 군으로부터 2 종 이상 선택되는 재질의 다층 구조 필름인 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 11.

제 8 항에 있어서,

상기 b)단계의 다공성 고분자 필름의 두께가 1 내지 50 μm 인 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 12.

제 8 항에 있어서,

상기 b)단계의 겔화 제2 고분자층의 코팅 두께가 0.01 내지 25 μm 인 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 13.

다공성 제1 고분자층; 및 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의 겔화 제2 고분자층을 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 필름

으로 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 필름을 다공성 고분자 필름의 한면 또는 양면에 라미네

이트 열접착하는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 아세톤,

디메틸아세트아마이드, 및 N - 메틸 - 2 - 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터

1 종 이상 선택되는 용매에 용해하여 용액으로 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 용액을 폴리에스터 필름 또는 이형지 위에 코팅하고 건조

하여 필름으로 제조하는 단계; 및

c) 상기 b) 단계의 필름을 다공성 고분자 필름의 한면 또는 양면에 라미네

이트 열접착하는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

a) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 용융체

로 하여 압출기에서 성형하여 필름으로 제조하는 단계; 및

b) 상기 b) 단계의 필름을 다공성 고분자 필름의 한면 또는 양면에 라미네

이트 열접착하는 단계

를 포함하는 다층 고분자 필름의 제조방법.

청구항 16.

전기화학 소자를 위한 고분자 전해질 시스템에 있어서,

a) i) 다공성 제1 고분자층; 및

ii) 폴리비닐리덴플루오라이드 - 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체의

겔화 제2 고분자층

을 포함하는 다층 고분자 분리막; 및

b) i) 염; 및

ii) 유기용매

를 포함하는 액체 전해질

을 포함하는 고분자 전해질 시스템.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

상기 a)의 다층 고분자 분리막은 상기 i)의 다공성 제1 고분자층 내부 기공의 일부분에 상기 ii)의 겔화 제2 고분자층의 고분자 일부가 함침된 다층 고분자 필름인 고분자 전해질 시스템.

청구항 18.

제 16 항에 있어서,

상기 a) i)의 다공성 제1 고분자층이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 재질의 필름, 또는 이들 군으로부터 2 종 이상 선택되는 재질의 다층 구조 필름인 고분자 전해질 시스템.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 다층 구조 필름이 폴리프로필렌 - 폴리에틸렌 - 폴리프로필렌인 고분자 전해질 시스템.

청구항 20.

제 16 항에 있어서,

상기 a) i)의 다공성 제1 고분자층의 두께가 1 내지 50 μm 인 고분자 전해질 시스템.

청구항 21.

제 16 항에 있어서,

상기 a) ii)의 겔화 제2 고분자층의 두께가 0.01 내지 25 μm 인 고분자 전해질 시스템.

청구항 22.

제 16 항에 있어서,

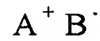
상기 a) ii)의 공중합체의 클로로트리플루오로에틸렌 함량이 3 내지 80 중량%인 고분자 전해질 시스템.

청구항 23.

제 16 항에 있어서,

상기 b) i)의 염이 하기 화학식 1로 나타내는 구조의 염인 고분자 전해질 시스템:

[화학식 1]



상기 식에서,

A^+ 는 Li^+ , Na^+ , 및 K^+ 으로 이루어진 알칼리 금속 양이온군으로부터 1 종

이상 선택되며,

B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ASF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, 및

$C(CF_2SO_2)_3^-$ 으로 이루어진 음이온군으로부터 1 종 이상 선택된다.

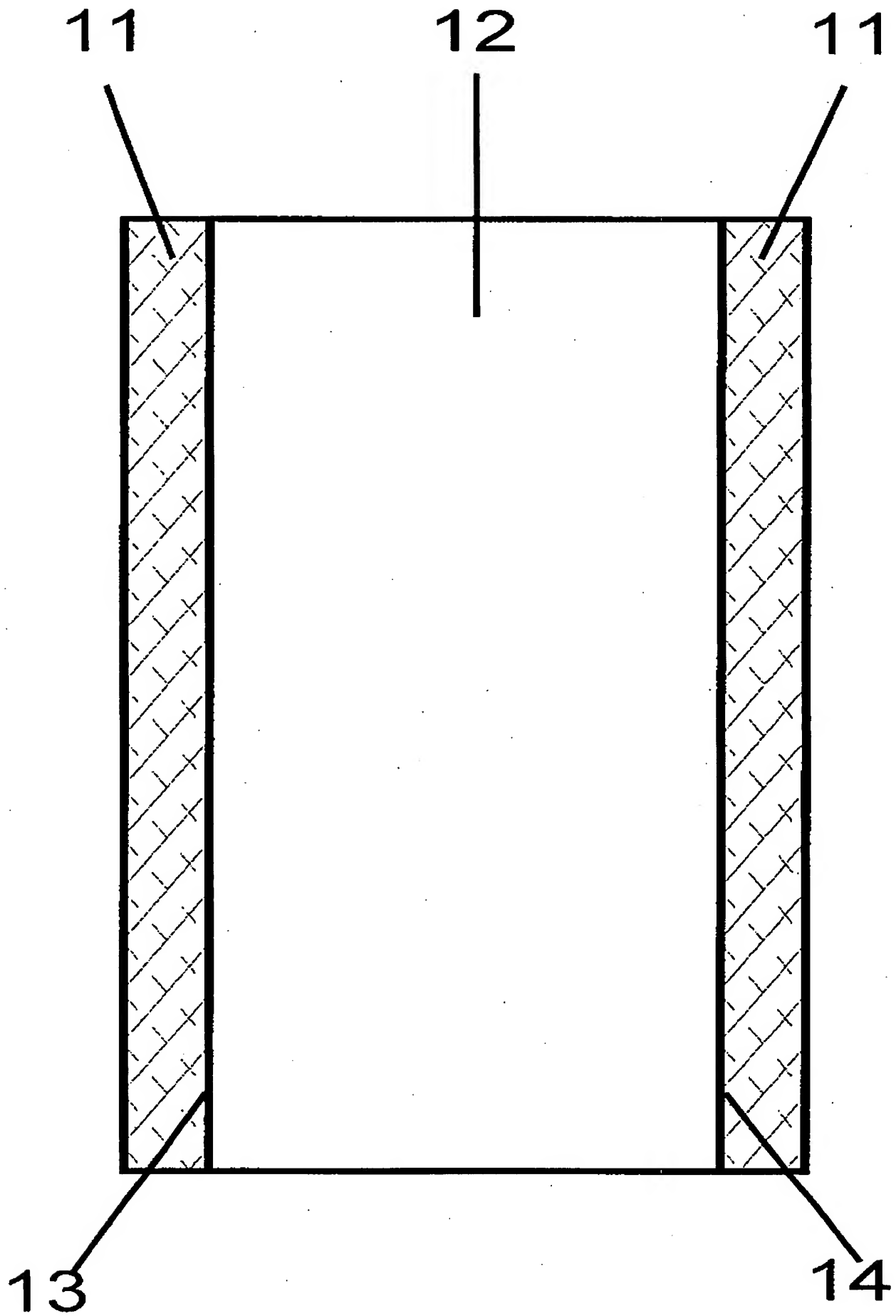
청구항 24.

제 16 항에 있어서,

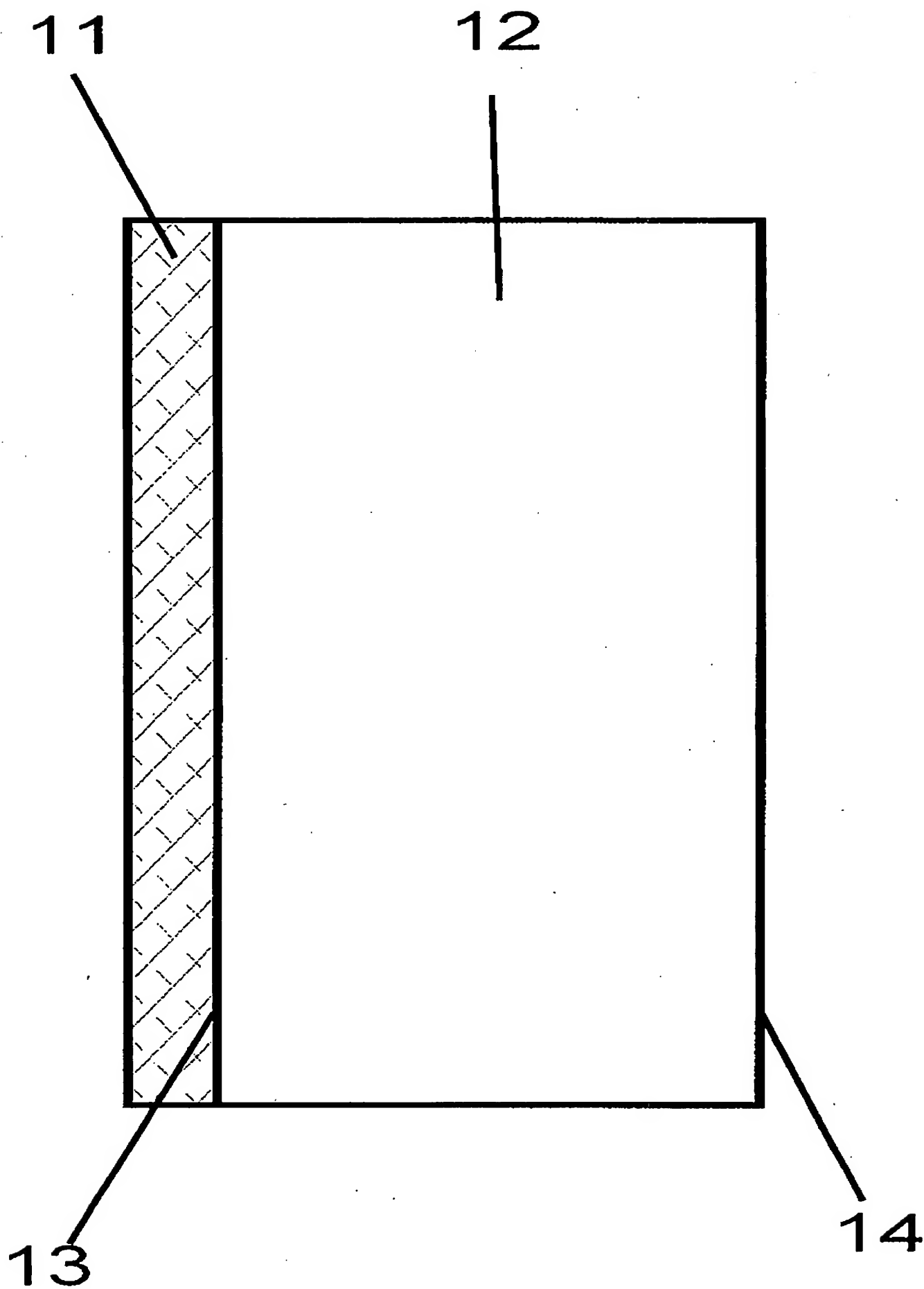
상기 b) ii)의 유기 용매가 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate; DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate; DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate; DPC), 디메틸설프옥사이드(dimethyl sulfoxide), 아데토나이트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 및 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate; EMC)로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 전해질 시스템.

도면

도면 1



도면 2



도면 3

